

EINE BEMERKUNG ZUR VERSCHIEBUNG DER ABSORPTIONSMAXIMA VON VERSCHIEDENEN WÄSSRIG—GLYZERINISCHEN FLUORESC EINLÖSUNGEN

(Kurze Mitteilung)

Von L. GÁTI und L. SZALAY

Institut für Experimentalphysik der Universität Szeged

Professor Dr. Árpád Kiss zum 70. Geburtstage gewidmet

(Eingegangen am 18. Februar 1960.)

In Zusammenhang mit der Untersuchung der Rotationsdepolarisation der Fluoreszenz von Fluorescein wurden die Absorptionsspektren verschiedener wäßrig-glyzerinischer Fluoresceinlösungen der Konzentration $1 \cdot 10^{-4}$ Mol/l gemessen [1]. Es wurde eine Rotverschiebung der Absorptionsmaxima mit wachsendem Glyzeringehalt gefunden, die aber in [1] nicht gedeutet wurde.

Neuerdings beschäftigten sich mehrere theoretische und experimentelle Arbeiten mit dem Einfluß des Lösungsmittels auf die Lage der Absorptionsmaxima bzw. auf die Verschiebung der Maxima, mit besonderer Rücksicht auf den Brechungsindex (n) und die Dielektrizitätskonstante (D) des Lösungsmittels [2]—[4]. Auf Grund dieser Arbeiten gelang es uns eine Erklärung der oben erwähnten Rotverschiebung zu finden.

Fig. 1 zeigt die Absorptionsspektren einiger herausgegriffenen Lösungen; die Ordinaten wurden zwecks einer bequemen Übersichtlichkeit der Verschiebung in relativen Einheiten aufgetragen. Spalte 5 der Tab. 1 enthält die Wellenzahlen der Maxima in cm^{-1} . Wenn man nach [3] diese Wellenzahlen als Funktion der Größe $(n^2 - 1)/(2n^2 + 1)$ darstellt, ergibt sich eine Gerade (Fig. 2). Entsprechend [2] und [4] wurde nun die Wellenzahldifferenz $\Delta\bar{\nu}$ (bezogen auf die wäßrige Lösung) auf Grund der Angaben der Tab. 1 berechnet, mit Hilfe der Formel

$$\Delta\bar{\nu} = a \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} + b \left(\frac{D - 1}{D + 1} - \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right);$$

dabei bedeuten a und b empirische, von der Lösung abhängige Konstanten, die mit der Anwendung des gemessenen $\Delta\bar{\nu}$ -Wertes von zwei, in Spalte 7 mit Punkt bezeichneten Lösungen bestimmt wurden ($a = 4858 \text{ cm}^{-1}$, $b = 1217 \text{ cm}^{-1}$). Die Brechungsindices und die Dielektrizitätskonstanten wurden aus der Literatur genommen und — wenn es nötig war — durch Interpolation

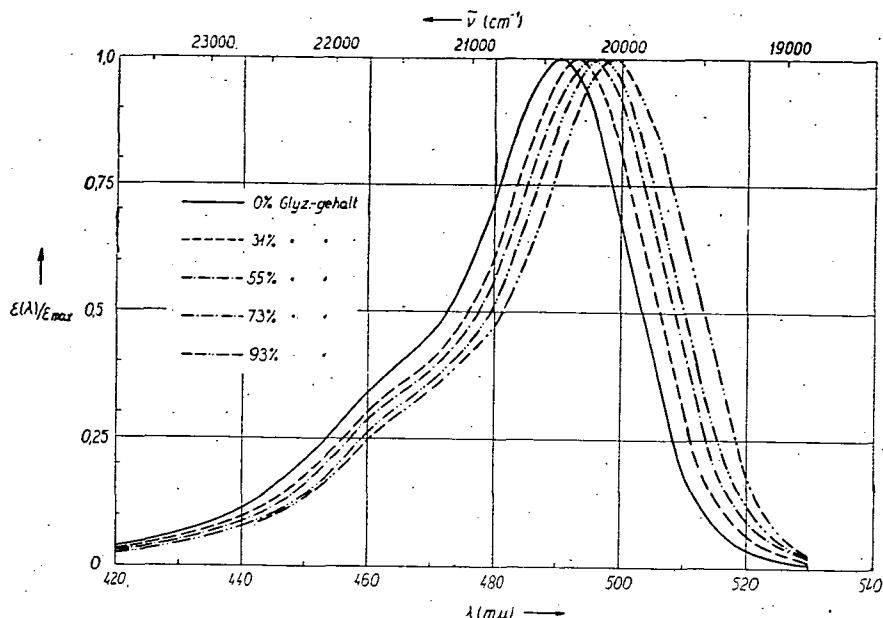


Fig. 1. Absorptionsspektren von wässrig-glycerinischen Fluoresceinlösungen der Konzentration $1 \cdot 10^{-4}$ Mol/l mit verschiedenem Glyzeringehalt.

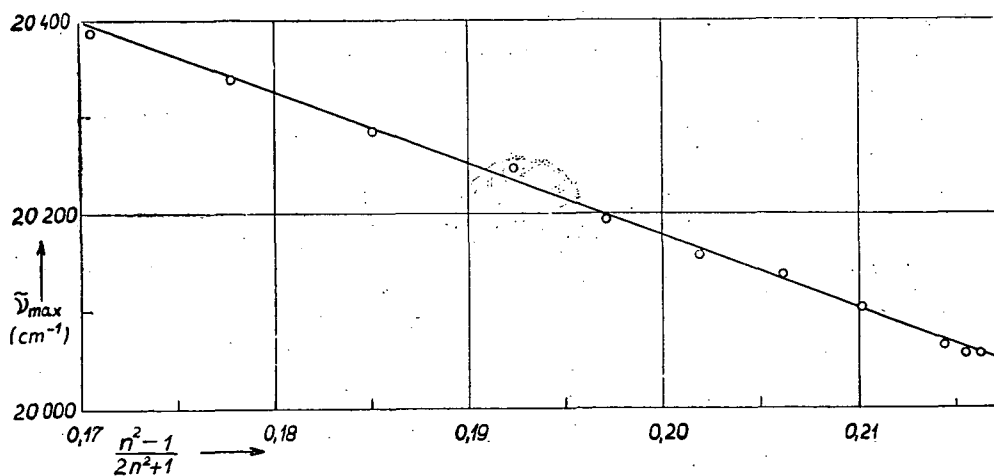


Fig. 2. Die Abhängigkeit der Lage des Absorptionsmaximums wässrig-glycerinischer Fluoresceinlösungen (Konzentration $1 \cdot 10^{-4}$ Mol/l) mit verschiedenem Glyzeringehalt von der Größe $(n^2 - 1)/(2n^2 + 1)$.

ermittelt [5]. Ein Vergleich der Angaben der Spalten 6 und 7 in Tab. 1 zeigt eine sehr gute Übereinstimmung der gemessenen und berechneten $\Delta\bar{\nu}$ -Werte. Diese Übereinstimmung weist darauf hin, daß die theoretischen Bedingungen für die Erklärung der lösungsmittelbedingten Verschiebung von Absorptionsmaxima erfüllt sind, d. h. daß die Absorption bei diesen Lösungen nur von Dispersionskräften und von einer Wechselwirkung permanenter Dipolmomente abhängt.

Tabelle 1

1	2	3	4	5	6	7
Glyzerin- gehalt in Volumproz.	n	$\frac{n^2-1}{2n^2+1}$	D	$\bar{\nu}_{\max}$ (cm^{-1})	$\Delta\bar{\nu}$ gemessen	$\Delta\bar{\nu}$ berechnet
0	1,333	0,1706	81,1	20 387	0	-3,9
15	1,352	0,1778	77,4	20 338	49	49,0
31	1,372	0,1851	73,4	20 284	103	.
45	1,392	0,1924	69,9	20 247	140	156,9
55	1,406	0,1972	67,4	20 194	193	192,9
65	1,420	0,2019	64,9	20 157	230	228,3
73	1,433	0,2062	62,9	20 137	250	260,6
81	1,445	0,2102	60,9	20 104	283	290,9
90	1,458	0,2144	58,7	20 064	323	
93	1,462	0,2155	57,9	20 056	331	331,7
94,4	1,464	0,2162	57,6	20 056	331	337,1

Literatur

- [1] Gáti, L.: Dissertation (Universität von Szeged, 1958).
 - [2] McRae, E. G.: J. Phys. Chem. **61**, 562 (1957).
 - [3] Свєрдлови, О. В.: Опт. и спектр. **6**, 349 (1959).
 - [4] Popovich, O., L. B. Rogers: J. Amer. Chem. Soc. **81**, 4469 (1959).
 - [5] International Critical Tables (New-York, London, 1930) Bd. VII. S. 68.
- D'Ans, I., E. Lax: Taschenbuch für Chemiker und Physiker (Springer-Verlag, 2. Aufg., 1949).

